(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0074700
(43) 공개일자 2023년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08K 7/26* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08K 7/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7001754
(22) 출원일자(국제) 2020년06월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년01월16일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2020/008158
(87) 국제공개번호 WO 2021/261607
국제공개일자 2021년12월30일

(71) 출원인
엘지전자 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이준석
서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG전자 특허센터
유동주
서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG전자 특허센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박병창

전체 청구항 수 : 총 18 항

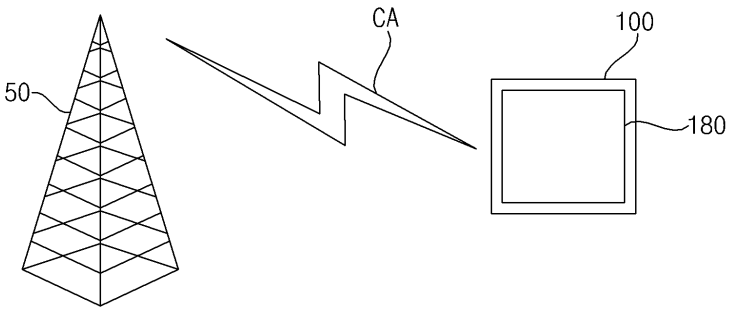
(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 폴리이미드 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드는, 기공을 가지는 실리카와, 기공을 가지는 실리카의 표면에 부착된 불소화 알킬 사슬을 포함하고, 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액이 혼합되어, 제조된다. 이에 의해, 흡습성이 저감되며, 분산성을 향상시킬 수 있게 된다.

대 표 도 - 도1

10



(52) CPC특허분류
C08K 9/06 (2013.01)
C08K 2201/003 (2013.01)
(72) 발명자
조성문
서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG전자 특허센터
이진균
인천광역시 미추홀구 인하로 100
이세진
인천광역시 미추홀구 인하로 100

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리이미드에 있어서,

기공을 가지는 실리카;

상기 기공을 가지는 실리카의 표면에 부착된 불소화 알킬 사슬;을 포함하고,

상기 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액이 혼합되어, 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드는,

상기 기공을 가지는 실리카의 표면에 불소화 표면 처리가 수행되고,

상기 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카에, 분산 첨가제가 주입되어, 유기 용제에 분산되고,

상기 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액이 혼합되어, 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 불소화 표면 처리는,

상기 기공을 가지는 실리카가 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제에 분산되고,

불소와, 염소 또는 알콕시 그룹을 포함하는 실란이 첨가되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 실란은, 상기 실리카 대비 10 wt% 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리카의 직경 범위는 0.1 내지 2.5um 인 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드의 중량 대비 상기 실리카의 범위는 5 내지 50%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드의 밀도는 2.5 g/cm^3 이하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

청구항 8

폴리이미드의 제조 방법에 있어서,

기공을 가지는 실리카의 표면에 불소화 표면 처리를 수행하는 단계;

상기 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카에, 분산 첨가제를 주입하여, 유기 용제에 분산하는 단계;

상기 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액을 혼합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 불소화 표면 처리 단계는,

침투제를 이용하여, 상기 실리카의 입자 표면에, 개질을 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 불소화 표면 처리 단계는,

기공을 가지는 실리카를 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제에 분산시키는 단계;

불소와, 염소 또는 알콕시 그룹을 포함하는 실란을 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 실란은,

트리 클로로 실란 또는 트리 메톡시 실란 또는 알콕시 실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 실란은, 상기 실리카 대비 10 wt% 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 분산 첨가제는,

상기 불소화 표면 처리된 실리카, 및 유기 용매와 모두 친화성을 가지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 실리카의 직경 범위는 0.1 내지 2.5um 인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 폴리이미드의 중량 대비 상기 실리카의 범위는 5 내지 50%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 폴리이미드의 밀도는 2.5 g/cm^3 이하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 17

제8항에 있어서,

상기 실리카와 상기 분산 첨가제의 비율 범위는 5 내지 12 wt% 인 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

청구항 18

제8항에 있어서,

상기 분산 단계는,

양친성 분산 첨가제와 상기 유기 용제를 이용하며, 양친성을 갖는 블록 공중합체(block copolymer)를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 및 이의 제조방법에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 흡습성이 저감되며, 분산성을 향상시킬 수 있는 폴리이미드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이동 통신 등의 통신 장치에서의 데이터의 송수신 속도가, 점차 증가하는 추세이다.

[0003] 그러나, 통신 장치에서, 데이터의 송수신 속도가 급격히 증가하나, 통신 신호의 직진성이 강하여, 손실이 커지는 단점이 있다.

[0004] 이에, 통신 장치에서, 신호 손실이 적은, 소재가 사용되는 것이 바람직하다. 이에, 최근, 신호 손실이 적은 액정 폴리머(LCP)나 폴리이미드(PI) 소재가 적용되고 있다.

[0005] 그러나, 액정 폴리머(LCP)의 경우, 기판 제조시 가공성 및 동박과의 접착력이 약하다는 단점이 있다.

[0006] 한편, 폴리이미드(PI)의 경우, 높은 흡습성으로 인한 유전 손실의 증가로 인하여, 밀리미터파(mmWave) 주파수 대역을 사용하는 통신장치에 적용이 어려운 한계가 있다.

[0007] 한국공개특허번호 제10-2016-0090153호(이하, 선행문헌 1이라 함)에 의하면, 기공을 갖는 입자를 이용한 폴리이미드 필름의 제조방법 및 저유전율의 폴리이미드 필름이 개시된다.

[0008] 특히, 선행문헌 1에 의하면, 중공 실리카 내부의 공기가 갖는 전기적 특성을 이용해 낮은 유전율 구현하는 것이 개시된다.

[0009] 그러나, 선행문헌 1에 의하면, 중공 실리카의 경우, 흡습성이 높으므로, 고습 조건에서 저유전 효과가 상쇄되는 현상이 발생하는 단점이 있다. 또한, 실리카 입경이 1um 이상인 경우, 20um 내외의 폴리이미드 필름 제조시 물성 저하, 기판 제조시 불량이 발생하는 단점이 있다.

[0010] 한편, 한국공개특허번호 제10-2014-0114953호(이하, 선행문헌 2이라 함)에 의하면, 폴리이미드가 개시된다.

[0011] 특히, 선행문헌 2에 의하면, 불소계 고분자 입자를 10~30 wt% 의 비율로 폴리아믹산에 혼합하여, 폴리이미드 필름을 제작하는 것이 개시되며, 불소 고분자 소재 자체의 낮은 유전상수와 함께 기공 구조를 폴리이미드 필름 내부에 형성하여 낮은 유전상수를 구현하는 것이 개시된다.

[0012] 그러나, 선행문헌 2에 의하면, 불소계 입자를 유기 용제에 혼합시 분산이 잘되지 않고 침강 현상 발생으로 균일한 폴리이미드 필름 형성이 어렵다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은, 중공 실리카의 표면 불소화 처리를 수행하여 흡습성이 저감되며, 분산성을 향상시킬 수 있는 폴리이미드 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은, 회로 기판 또는 케이블에 사용되는 경우, 신호 손실을 저감할 수 있는 폴리이미드 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드는, 기공을 가지는 실리카와, 기공을 가지는 실리카의 표면에 부착된 불소화 알킬 사슬을 포함하고, 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액이 혼합되어, 제조된다.

[0016] 한편, 폴리이미드는, 기공을 가지는 실리카의 표면에 불소화 표면 처리가 수행되고, 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카에, 분산 첨가제가 주입되어, 유기 용제에 분산되고, 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액이 혼합되어, 제조될 수 있다.

[0017] 한편, 불소화 표면 처리는, 기공을 가지는 실리카가 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제에 분산되고, 불소와, 염소 또는 알콕시 그룹을 포함하는 실란이 첨가될 수 있다.

[0018] 한편, 실란은, 실리카 대비 10 wt% 이상인 것이 바람직하다.

[0019] 한편, 실리카의 직경 범위는 0.1 내지 2.5um 인 것이 바람직하다.

[0020] 한편, 폴리이미드의 중량 대비 실리카의 범위는 5 내지 50%인 것이 바람직하다.

[0021] 한편, 폴리이미드의 밀도는 2.5 g/cm^3 이하인 것이 바람직하다.

[0022] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드의 제조 방법은, 기공을 가지는 실리카의 표면에 불소화 표면 처리를 수행하는 단계와, 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카에, 분산 첨가제를 주입하여, 유기 용제에 분산하는 단계와, 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액을 혼합하는 단계를 포함한다.

[0023] 한편, 불소화 표면 처리 단계는, 침투제를 이용하여, 실리카의 입자 표면에, 개질을 수행할 수 있다.

[0024] 한편, 불소화 표면 처리 단계는, 기공을 가지는 실리카를 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제에 분산시키는 단계와, 불소와, 염소 또는 알콕시 그룹을 포함하는 실란을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0025] 한편, 실란은, 트리 클로로 실란 또는 트리 메톡시 실란 또는 알콕시 실란을 포함할 수 있다.

[0026] 한편, 분산 첨가제는, 불소화 표면 처리된 실리카, 및 유기 용매와 모두 친화성을 가질 수 있다.

[0027] 한편, 실리카의 직경 범위는 0.1 내지 2.5um 인 것이 바람직하다.

[0028] 한편, 폴리이미드의 중량 대비 실리카의 범위는 5 내지 50%인 것이 바람직하다.

[0029] 한편, 폴리이미드의 밀도는, 실리카의 밀도 보다 작을 수 있다.

[0030] 한편, 폴리이미드의 밀도는 2.5 g/cm^3 이하인 것이 바람직하다.

[0031] 한편, 분산 단계는, 양친성 분산 첨가제와 유기 용제를 이용하며, 양친성을 갖는 블록 공중합체(block copolymer)를 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드는, 기공을 가지는 실리카와, 기공을 가지는 실리카의 표면에 부착된 불소화 알킬 사슬을 포함하고, 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액이 혼합되어, 제조된다. 이에 따라, 흡습성이 저감되며, 분산성을 향상시킬 수 있게 된다. 특히, 고습 조건에서도 흡습성이 저감되므로, 저유전손실을 가지는 폴리이미드를 제조할 수 있게 된다. 따라서, 통신 장치의 회로 기판 또는 케이블 사용시, 신호 손실을 저감할 수 있게 된다.

[0033] 한편, 폴리이미드는, 기공을 가지는 실리카의 표면에 불소화 표면 처리가 수행되고, 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카에, 분산 첨가제가 주입되어, 유기 용제에 분산되고, 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액이 혼합되어, 제조될 수 있다. 이에 따라, 흡습성이 저감되며, 분산성을 향상시킬 수 있게 된다. 결국, 저유전손실을 가지는 폴리이미드를 제조할 수 있게 된다.

[0034] 한편, 불소화 표면 처리는, 기공을 가지는 실리카가 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제에 분산되고, 불소와, 염소 또는 알콕시 그룹을 포함하는 실란이 첨가될 수 있다. 이에 따라, 흡습성이 저감되게 된다.

[0035] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드의 제조 방법은, 기공을 가지는 실리카의 표면에 불소화 표면 처리를 수행하는 단계와, 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카에, 분산 첨가제를 주입하여, 유기 용제에 분산하는 단계와, 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액을 혼합하는 단계를 포함한다. 이에 따라, 흡습성이 저감되며, 분산성을 향상시킬 수 있게 된다. 특히, 고습 조건에서도 흡습성이 저감되므로, 저유전손실을 가지는 폴리이미드를 제조할 수 있게 된다. 따라서, 통신 장치의 회로 기판 또는 케이블 사용시, 신호 손실을 저감할 수 있게 된다.

[0036] 한편, 불소화 표면 처리 단계는, 침투제를 이용하여, 실리카의 입자 표면에, 개질을 수행할 수 있다. 이에 따라, 흡습성이 저감되게 된다.

[0037] 한편, 불소화 표면 처리 단계는, 기공을 가지는 실리카를 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제에 분산시키는 단계와, 불소와, 염소 또는 알콕시 그룹을 포함하는 실란을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 흡습성이 저감되게 된다.

[0038] 한편, 실란은, 트리 클로로 실란 또는 트리 메톡시 실란 또는 알콕시 실란을 포함할 수 있다. 이에 따라, 흡습성이 저감되게 된다.

[0039] 한편, 실란은, 실리카 대비 10 wt% 이상인 것이 바람직하다. 이에 따라, 흡습성이 저감되게 된다.

[0040] 한편, 분산 첨가제는, 불소화 표면 처리된 실리카, 및 유기 용매와 모두 친화성을 가질 수 있다. 이에 따라, 분산성을 향상시킬 수 있게 된다.

[0041] 한편, 분산 단계는, 양친성 분산 첨가제와 유기 용제를 이용하며, 양친성을 갖는 블록 공중합체(block copolymer)를 합성하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 분산성을 향상시킬 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리이미드의 사용이 가능한 통신 장치를 도시한 도면이다.

도 2는 도 1의 통신 장치의 다양한 통신 채널을 예시하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드가 사용된 통신 장치(100)의 회로 기판(PCB)을 예시한다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 폴리 이미지의 제조 방법을 도시한 도면이다.

도 5 내지 도 12는 도 4의 제조 방법 설명에 참조되는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0044] 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 "모듈" 및 "부"는 단순히 본 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되는 것으로서, 그 자체로 특별히 중요한 의미 또는 역할을 부여하는 것은 아니다. 따라서, 상기 "모듈" 및 "부"는 서로 혼용되어 사용될 수도 있다.

[0045] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리이미드의 사용이 가능한 통신 장치를 도시한 도면이다.

[0046] 도면을 참조하면, 통신 장치(100)는, RF 신호(CA)를 전송하는 무선 신호 전송 장치(50)로부터 RF 신호(CA)를 수신할 수 있다.

[0047] 예를 들어, 통신 장치(100)는, 방송 통신 또는 이동 통신 등을 수행할 수 있다.

[0048] 도 2는 도 1의 통신 장치의 다양한 통신 채널을 예시하는 도면이다.

[0049] 도면을 참조하면, 기지국(TRS)에서 출력되는 RF 신호(CA)는, 보행자(PES)의 통신 장치(100b)에 수신되거나, 차

량(VEC) 내부의 통신 장치(100b)에 수신될 수 있다.

[0050] 한편, 보행자(PES)의 통신 장치(100b)는, 이동 단말기로서, 스태틱 채널을 통해, RF 신호를 수신하며, 차량(VEC) 내부의 통신 장치(100b)는, 차량 내 영상표시장치로서, 모바일 채널을 통해, RF 신호를 수신할 수 있다.

[0051] 보행자(PES)의 통신 장치(100b), 차량(VEC) 내부의 통신 장치(100b)는, 도 1의 통신 장치(100)의 일예로서, 이동 통신 또는 방송 통신 등을 수행할 수 있다.

[0052] 한편, 통신 장치(100)에서, 데이터의 송수신 속도가 증가하는 추세에서, 데이터의 송수신 속도가 증가할수록, 통신 신호의 직진성이 강하여, 손실이 커지는 단점이 있다.

[0053] 이에, 통신 장치(100)에서, 신호 손실이 적은, 폴리이미드(PI)가 사용되는 것이 바람직하다.

[0054] 한편, 폴리이미드(PI)의 경우, 높은 흡습성으로 인한 유전 손실의 증가의 문제가 있으나, 본 발명에서는, 이러한 점을 보완하여, 중공 실리카의 표면 불소화 처리를 수행하여 흡습성이 저감되며, 분산성을 향상시킬 수 있는 폴리이미드 및 이의 제조방법을 제안한다. 이에 대해서는, 도 4 이하를 참조하여 기술한다.

[0055] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드가 사용된 통신 장치의 회로 기판을 예시한다.

[0056] 도면을 참조하면, 도 1의 통신 장치(100) 또는 도 2의 회로 기판(PCB)은, 안테나 회로(RIM), 프로세서(processor)를 포함하는 기판일 수 있다.

[0057] 안테나 회로(RIM) 또는 회로 기판(PCB)은, 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드를 포함할 수 있다.

[0058] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드는, 흡습성이 저감되며, 분산성을 향상시킬 수 있어, 유전 손실이 저감되게 되므로, 안테나 회로(RIM) 또는 회로 기판(PCB)은, 통신시의 데이터의 송수신 속도가 증가하더라도, 손실이 저감되게 된다.

[0059] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 폴리 이미지의 제조 방법을 도시한 도면이고, 도 5 내지 도 12는 도 4의 제조 방법 설명에 참조되는 도면이다.

[0060] 먼저, 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드의 제조 방법은, 기공을 가지는 실리카의 표면에 불소화 표면 처리를 수행한다(S410).

[0061] 실리카(silicon dioxide)는 친수성을 가지므로, 폴리이미드(polyimide)로 복합화할 경우 흡습성이 커지는 단점이 있다.

[0062] 이에 본 발명의 실시예에에서는, 흡습성 저감을 위해, 실리카 입자의 표면을 불소화처리한다.

[0063] 한편, 불소화 표면 처리 단계(S410)는, 침투제를 이용하여, 실리카의 입자 표면에, 개질을 수행하여, 실리카 입자의 표면이 친수성이 아닌 소수성을 가지도록 처리하는 것이 바람직하다.

[0064] 예를 들어, 불소화 표면 처리 단계(S410)는, 기공을 가지는 실리카를 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제에 분산시키는 단계와, 불소와, 염소(chlorine) 또는 알콕시 그룹(alkoxy group)을 포함하는 실란(silane)을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0065] 구체적으로, 기공을 가지는 실리카를, 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제에 분산시킨 후, 퍼플루오로옥틸 트리클로로 실란(Perfluorooctyl trichlro silane; FOTS)을 첨가하여, 불소화 표면처리를 수행할 수 있다.

[0066] 한편, 퍼플루오로옥틸 트리클로로 실란은, 실리카 표면에만 반응하므로, 실리카의 기공에 침투시키는 용제로, 불소 용제 또는 비극성 탄화수소계 용제가 필요할 수 있다.

[0067] 한편, 비극성 탄화수소(hydrocarbon)계 용제의 예로는, 헥세인(hexane), 톨루엔(toluene) 등이 예시될 수 있다.

[0068] 한편, 중공 실리카의 불소화 표면 처리의 일 실시예는 다음과 같을 수 있다.

[0069] 둥근 플라스크 500 cm^3에 600 nm 중공 실리카 10g을 넣고 불소 용제(FC-3283) 100cm^3를 투입하여 분산시킨 후, 불소화 트리클로로 실란의 일종인 Perfluorooctyl trichlorosilane (2g)을 넣고 상온에서 24 시간 동안 교반한다.

[0070] 반응이 완료된 후 회전 증발 농축기를 사용하여 불소 용제 (FC-3283)를 제거하고, 진공 오븐에서 완전히 건조시킨다. 불소화 표면처리가 진행된 중공 실리카는 물에 분산되지 않고 모두 물에 부유하는 모습을 보인다.

[0071] 도 5는 기공(510)을 가지는 실리카(Sta)에 퍼플루오로옥틸 트리클로로 실란(Stb)를 첨가하여, 불소화 표면 처리된 실리카(Stc)를 생성하는 것을 예시하는 도면이다.

[0072] 이에 따라, 실리카 입자의 표면이 친수성이 아닌 소수성을 가지므로, 고습 조건에서도 흡습성이 저감되므로, 실리카 자체의 유전율이 감소하는 효과가 발생할 수 있다.

[0073] 한편, 실리카의 표면에 불소화 표면 처리를 위해, 도 5의 퍼플루오로옥틸 트리클로로 실란 대신에, 염소(chlorine) 또는 알콕시 그룹(alkoxy group)을 포함하는 실란(silane)을 사용하는 것이 가능하다.

[0074] 도 6의 (a)는, 염소(chlorine) 또는 알콕시 그룹(alkoxy group)을 포함하는 실란(silane)의 일예로, 1H,1H,2H,2H 퍼플루오로데실 트리클로로 실란(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl trichlro silane)을 예시한다.

[0075] 도 6의 (b)는, 염소(chlorine) 또는 알콕시 그룹(alkoxy group)을 포함하는 실란(silane)의 다른 예로, 1H,1H,2H,2H 퍼플루오로도데실 트리클로로 실란(1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyl trichlro silane)을 예시한다.

[0076] 도 6의 (c)는, 염소(chlorine) 또는 알콕시 그룹(alkoxy group)을 포함하는 실란(silane)의 또 다른 예로, 1H,1H,2H,2H 퍼플루오로데실 트리메톡시 실란(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl trimethoxy silane)을 예시한다.

[0077] 한편, 실란은, 표면 개질 이후, 증발(evaporation) 공정에 의해, 제거된다. 따라서, 실리카 표면만의 개질을 위해, 실리카 대비 10 wt% 이상인 것이 바람직하다.

[0078] 예를 들어, 실리카 대비 10 wt% 미만인 경우, 실리카 표면의 개질이 원할하지 않을 수 있으므로, 실리카 표면의 개질의 안정적인 수행을 위해, 실리카 대비 10 wt% 이상인 것이 바람직하다.

[0079] 한편, 폴리이미드 제조 완성 이후, 폴리이미드 필름은, 기판 상에 활용되기 위해, 대략 두께가 25um인 것이 바람직하다.

[0080] 이와 관련하여, 실리카의 직경이, 2.5um를 초과하는 경우, 폴리이미드 필름의 두께 대비, 10%를 초과하게 되며,필름 제작시 표면조도를 저하시킬 가능성이 높아지게 된다.

[0081] 따라서, 실리카의 직경은, 폴리이미드 필름의 두께의 10%이하인 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리이미드 필름의 두께가 25um인 경우, 실리카의 직경은, 2.5um 이하인 것이 바람직하다.

[0082] 한편, 실리카의 직경이, 0.1um 미만인 경우, 합성이 어려우며, 분산성이 현저히 저하되게 된다.

[0083] 따라서, 실리카의 직경 범위는 0.1 내지 2.5um 인 것이 바람직하다.

[0084] 한편, 기공을 가지는 실리카 입자의 고유밀도는 2.5 g/cm^3 이하이며, 실리카 대비 기공 부피는 10% 이상인 것이 바람직하다.

[0085] 실리카의 밀도는 대략 2.65g/cm^3 이며, 기공을 가지는 실리카 입자의 밀도가 낮을수록, 기공이 커져서, 유전율이 향상될 수 있다.

[0086] 그러나, 기공을 가지는 실리카 입자의 밀도가, 2.5 g/cm^3 초과이며 2.65 g/cm^3 미만인 경우, 유전율 향상 효과가 미미하다는 단점이 있다.

[0087] 이에 따라, 유전율 향상을 위해, 본 발명에서는, 기공을 가지는 실리카 입자의 밀도가, 2.5 g/cm^3 이하이며, 실리카 대비 기공 부피는 10% 이상인 것이 바람직하다.

[0088] 한편, 불소화 처리된 실리카는, 강한 소수성과 함께 다른 유기물질과 잘 섞이지 않으려는 소유성(lipophobicity)을 함께 지니고 있어 폴리이미드 전구체에 사용되는 유기 용제와의 혼용성이 저하될 수 있다.

[0089] 이에 따라, 본 발명의 실시예에서는, 고불소화 재료 및 일반 유기 재료 모두에 친화성을 지니는 분산 첨가제를 이용한다.

[0090] 다음, 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드의 제조 방법은, 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카에, 분산 첨가제를 주입하여, 유기 용제에 분산한다(S420).

[0091] 다음, 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드의 제조 방법은, 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액과 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액을 혼합다(S430). 이에 따라, 폴리이미드를 제조할 수 있게 된다.

[0092] 한편, 분산 첨가제는, 불소화 표면 처리된 실리카, 및 유기 용매와 모두 친화성을 가지는 것이 바람직하다.

[0093] 한편, 분산 단계(S420)는, 양친성 분산 첨가제와 유기 용제를 이용하며, 양친성을 갖는 블록 공중합체(block copolymer)를 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0094] 한편, 양친성 분산 첨가제[블록 공중합체 (PFDMA-b-PDMAAm)]의 합성의 일 실시예는 다음과 같을 수 있다.

[0095] 쉬링크 튜브 100 cm^3에 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) 0.030 g, 0.183 mmol과 2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate (CPDTC) 0.324 g, 1.93 mmol을 넣고 질소로 치환한다.

[0096] 바이알 30 cm^3에 불소화 단량체인 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate (FDMA) 10.0 g, 38.6 mmol과 불소화 반응용제인 beznotrifluoride 3 cm^3를 넣고 질소 가스로 대기를 치환한다.

[0097] FDMA 용액과, beznotrifluoride 7 cm^3를 질소 조건 하에 투입하고, 3번의 freeze-pump-thaw 과정을 실시하여 용액 내에 있는 산소를 질소로 치환한다. 이후, 80° 의 온도에서 15 시간 교반 시킨다.

[0098] 이후, 튜브내의 용액을 methanol 200 cm^3에 적가하여 침전을 형성하고, 이를 여과하여 회수한 후 건조하여 poly(perfluorododecyl methacrylate)(PFDMA)를 수득한다.

[0099] PFDMA 3.00g과 AIBN 0.010g, 0.061 mmol을 쉬링크 튜브 50 cm^3에 넣고 대기를 질소로 치환한다. 바이알 (30 cm3)에 N,N-dimethyl acrylamide (DMAAm) 0.892 g, 7.88 mmol와 beznotrifluoride 2 cm^3를 넣고 질소 가스로 대기를 치환한다.

[0100] 쉬링크 튜브에 DMAAm 용액과 beznotrifluoride 6 cm3를 질소 조건하에 투입하고, 3번의 freeze-pump-thaw 과정을 실시하여 용액 내에 있는 산소를 질소로 치환한다.

[0101] 이후, 80 ℃의 온도에서 15 시간 교반 시킨다. 이후 튜브내의 용액을 hexane 200 cm^3에 적가하여 침전을 형성하고, 이를 여과하고 회수한 후 건조시켜 poly(perfluorododecyl methacrylate)-*b*-poly(*N*,*N*-dimethyl acrylamide) 블록 공중합체 (PFDMA-*b*-PDMAAm)을 수득한다.

[0102] 합성된 PFDMA-*b*-PDMAAm를 4.09 g을 수득하며, GPC 분석결과 분자량 (Mn)은 10,000 g/mol 이며, polydispersity index (PDI)는 1.16이고, NMR 분석상 block copolymer 내의 FDMA와 DMAAm의 몰 비율은 20 : 30 이다.

[0103] 한편, 10 wt% 불소화 표면처리 중공 실리카 분산액을 제조의 일 실시예는 다음과 같을 수 있다.

[0104] 바이알 30 cm^3에 PFDMA-*b*-PDMAAm (0.1 g)과 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 10 cm^3를 넣고 0 ℃에서 초음파 분산기를 사용하여 20,000 Hz에서 3 분간 분산시켜준다.

[0105] 이후, 불소화 표면처리된 중공 실리카 1.0 g을 투입하고 초음파 분산기를 사용하여 20,000 Hz에서 0 ℃에서 5 분씩 3회 분산시켜준다.

[0106] 불소화 표면처리 중공 실리카 분산액은 우유색을 띄며, 입도 분석기를 이용한 측정 결과 입자의 크기는 평균 850 nm 이고, 장시간 분산이 유지된 모습을 보인다.

[0107] 한편, 불소화 표면처리 중공 실리카 분산액과 polyamic acid 용액과의 혼합의 일 실시예는 다음과 같을 수 있다.

[0108] 불소화 표면처리 중공 실리카를 이용하여 polyamic acid 대비 20%인 분산액을 제조한다.

[0109] 바이알 30 cm^3에 polyamic acid 용액 (15wt% in NMP)(시그마 알드리치 수급) 10 cm^3와 중량비 10%의 불소화 표면처리된 중공 실리카 분산액 3 cm^3를 투입한다.

[0110] 0 ℃에서 초음파 분산기를 이용하여 20,000 Hz에서 10 분씩 3회 분산시켜준다. 불소화 표면처리 중공 실리카가 분산된 polyamic aicd 용액은 불투명한 노란색을 띈다.

[0111] 한편, 불소화 표면처리 중공 실리카가 포함된 폴리이미드 필름의 제조의 일 실시예는 다음과 같을 수 있다.

[0112] Polyamic acid 혼합 용액을 주사기 필터로 먼지와 같은 불순물을 제거하고, 페이스트 믹서를 이용하여 탈포 과

정을 진행하여 기포를 제거한다.

[0113] 불순물과 기포가 제거된 혼합액을 Si 기판에 400 rpm으로 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 100℃에서 30분, 200℃에서 30 분, 400℃에서 40 분 동안 이미드화를 진행해준다. 이때, 승온 속도는 5 ℃로 유지한다. Si 기판에서 분리시킨 필름의 두께는 약 20 ㎛ 이고, 갈색의 불투명한 형태로 수득한다. 수득한 필름으로 유전율과 흡습율을 측정한다.

[0114] 도 7a는 불소화 표면 처리된 실리카(710)에, 양친성 분산 첨가제(720)가 추가된 후, 유기 용제에 분산하는 것을 도시하는 도면이다.

[0115] 도 7b는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매 내에서 불소화 실리카 입자의 분산을 위해, 양친성을 가지는 공중합체(block copolymer)를 합성하는 것을 도시하는 도면이다.

[0116] 도 7c는 퍼플루오로데실 메타크릴레이트(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate; PFDMA)(752)에 디메틸아크릴아미드(Dimethylacrylamide; DMMAAm)(754)가 추가된, 양친성 분산 첨가제의 일예인 PFDMA-b-PDMAAm(756)을 예시한다.

[0117] 한편, 양친성 분산 첨가제는, 도면과 달리, 다양한 예가 가능하다.

[0118] 예를 들어, 양친성 분산 첨가제는, FDMA 단량체와 N-vinyl pyrrolidinone (NVP)의 블록 공중합체일 수 있다.

[0119] 다른 예로, 양친성 분산 첨가제는, 친수성이 강한 단량체(예를 들면 vinyl acetate, methyl methacrylate 등)를 포함하는 블록 공중합체일 수도 있다.

[0120] 도 8a는 양친성 분산 첨가제의 일예인 PFDMA-b-PNVP(810)를 예시한다.

[0121] 도 8b는 불소계 용제의 일예를 도시한다.

[0122] 도면을 참조하면, 불소계 용제(820)는, 트리플루오로톨루엔(Trifluorotoluene)일 수 있다. 트리플루오로톨루엔은, 일반적인 명칭은 benzotrifluoride 이다.

[0123] 도 9는 불소화 표면 처리된 실리카와 유기 용매의 분산성을 나타내는 도면이다.

[0124] 도면을 참조하면, 불소화 표면 처리된 실리카 1g를 포함하는 유기 용매(1010) 내에, 도면과 같이, 용기 하부에, 실리카가 침강하는 침강 현상이 발생하게 된다. 이때의 유기 용매는 NMP 10ml일 수 있다.

[0125] 한편, 불소화 표면 처리된 실리카 2g를 포함하는 유기 용매(1020) 내에, 도면과 같이, 용기 하부에, 실리카가 침강하는 침강 현상이 발생하게 된다. 이때의 유기 용매는 NMP 10ml일 수 있다.

[0126] 즉, 불소화 표면 처리 이후, 별도의 분산 단계를 거치지 않는 경우, 분산이 고르게 되지 않아, 균일한 폴리이미드 필름 형성이 어렵게 된다.

[0127] 이에, 본 발명의 실시예에서는, 불소화 표면 처리된 실리카 1g를 포함하는 유기 용매(1030)와, 분산 첨가제의 0.1g과, 폴리 아믹산 10ml를 추가한다. 이에 의하면, 도면과 같이, 용기 하부에, 실리카가 침강하지 않으며, 용기 전반에 걸쳐 실리카가 고르게 분산될 수 있게 된다.

[0128] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 실시예들과 비교예들을 도시한 표이다.

[0129] 도면을 참조하면, 실시예 1은, 불소화 표면 처리된 기공 실리카 5%와 분산 첨가제 0.5%를 적용한 폴리이미드를 나타내며, 실시예 2는, 불소화 표면 처리된 기공 실리카 10%와 분산 첨가제 0.5%를 적용한 폴리이미드를 나타내며, 비교예 1은, 불소화 표면 처리된 기공 실리카 10%를 적용하며, 분산 첨가제가 첨가되지 않은 폴리이미드를 나타내며, 비교예 2는, 불소화 표면 처리된 기공 실리카가 없으며, 분산 첨가제가 첨가되지 않은 폴리이미드를 나타낸다.

[0130] 불소화 처리에 따라, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1은, 각각 유전율이, 2.69, 2.57, 2.92로 나타나나, 불소화 처리되지 않은 비교예 2는, 유전율이 3.33으로 높게 나타난다.

[0131] 한편, 흡습율은, 분산 첨가제가 첨가된 실시예 1, 실시예 2에서, 0.56. 0.53으로 0.56 이하로 나타나며, 비교예 2는 0.6으로 나타나나, 비교예 1은 0.75로 상당히 증가하는 것을 알 수 있다.

[0132] 결국, 본 발명의 실시예에 따라, 불소화 표면 처리를 수행하고, 분산 첨가제를 활용하는 경우, 흡습율은, 대략 0.56 이하로 나타나며, 유전율은 대략 2.7 이하로 나타날 수 있게 된다.

[0133] 도 11a는 플루오로데실 메타크릴레이트(fluorodecyl methacrylate; FDMA)(1110)에 시아노프로필 도데실 트리티오카보네이트(cyanopropyl dodecyl trithiocarbonate; CPDTC)(1112)를 추가하여, 퍼플루오로데실 메타크릴레이트(Perfluorodecyl methacrylate; PFDMA)(1114)를 생성하는 것을 예시한다.

[0134] 도 11b는 퍼플루오로데실 메타크릴레이트(Perfluorodecyl methacrylate; PFDMA)(1120)에 디메틸아크릴아미드(Dimethylacrylamide; DMMAAm)(1122)를 추가하여, PFDMA-b-PDMAAm(1224)를 생성하는 것을 예시한다.

[0135] 이때, FDMA와 DMMAAm의 조성비는 대략 20:30일 수 있다. 이러한 조성비에 의해, 표면 개질된 실리카 입자에 분산성을 확보할 수 있게 된다.

[0136] 한편, 폴리이미드의 중량 대비 실리카의 범위 5% 미만인 경우, 유전율이 2,9 이상으로 높게 나타나며, 유전율이 2.7 이하가 되지 못하게 된다.

[0137] 한편, 폴리이미드의 중량 대비 실리카의 범위 50% 초과인 경우, 인장 강도, 유연성 등의 기계적 물성이 저하되어 폴리이미드 필름의 형성이 어렵게 된다.

[0138] 따라서, 폴리이미드의 중량 대비 실리카의 범위는 5 내지 50%인 것이 바람직하다.

[0139] 한편, 완성된 폴리이미드의 밀도는, 기공을 가지는 실리카의 표면에 부착된 불소화 알킬 사슬을 포함하므로, 실리카의 밀도 보다 작은 것이 바람직하다.

[0140] 상술한 바와 같이, 유전율 향상을 위해, 본 발명에서는, 기공을 가지는 실리카 입자의 밀도가, 2.5 g/cm^3 이하이며, 실리카 대비 기공 부피는 10% 이상으로 설정하므로, 결국, 완성된 폴리이미드의 밀도는, 2.5 g/cm3 이하인 것이 바람직하다.

[0141] 도 12는 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카(1210)에 기초한 분산 과정을 도시한 도면이다.

[0142] 도면을 참조하면, 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카(1210)에, 분산 첨가제(1220)를 추가하고, 초음파 처리를 수행한 경우, 분산 첨가제가 추가된 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액(1230)이 생성된다.

[0143] 분산 첨가제가 추가된 불소화 표면 처리된 기공을 가지는 실리카를 포함하는 분산 용액(1230)에, 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액(1240)이 추가되고, 초음파 처리가 수행된 경우, 흡습 조건에서도 흡습성이 저감되며, 분산성이 향상된 폴리이미드를 제조할 수 있게 된다.

[0144] 이때, 폴리이미드 전구체를 포함하는 유기 용액(1240)은, PA 바니쉬일 수 있다.

[0145] 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드 및 이의 제조방법은 상기한 바와 같이 설명된 실시예들의 구성과 방법이 한정되게 적용될 수 있는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

[0146] 또한, 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안될 것이다.

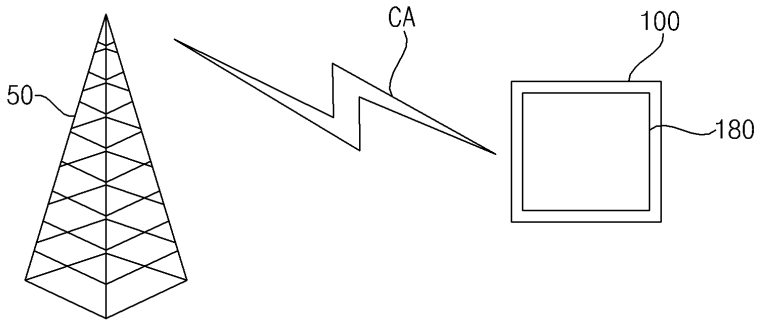
산업상 이용가능성

[0147] 본 발명은 폴리이미드 및 이의 제조방법에 적용 가능하다.

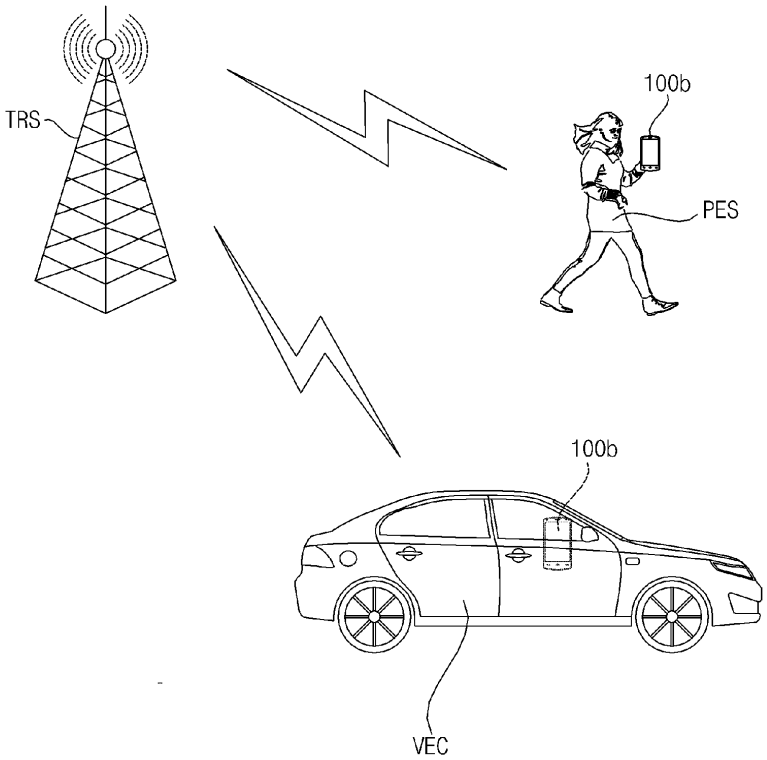
도면

도면1

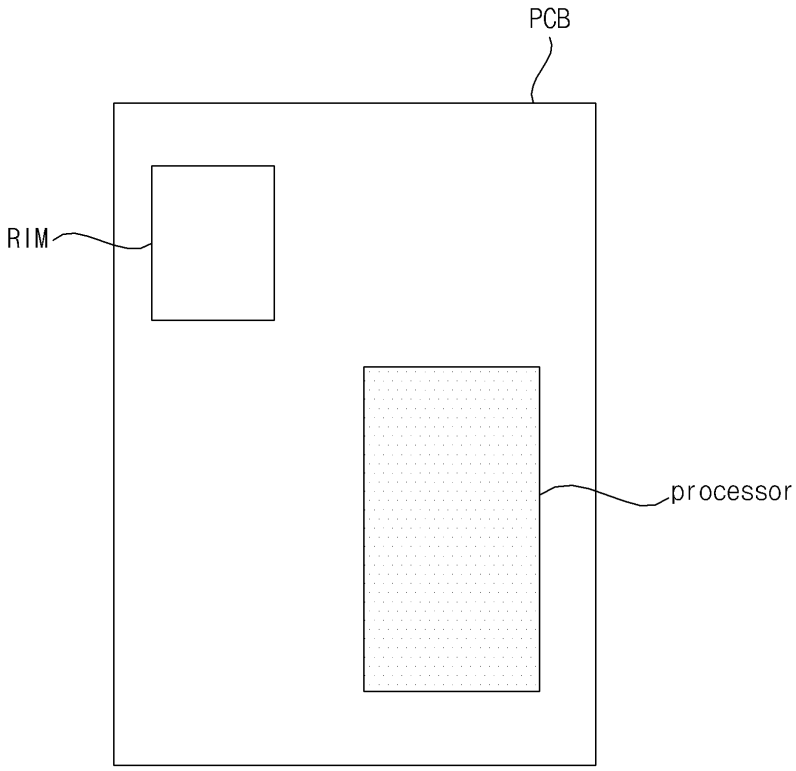
10



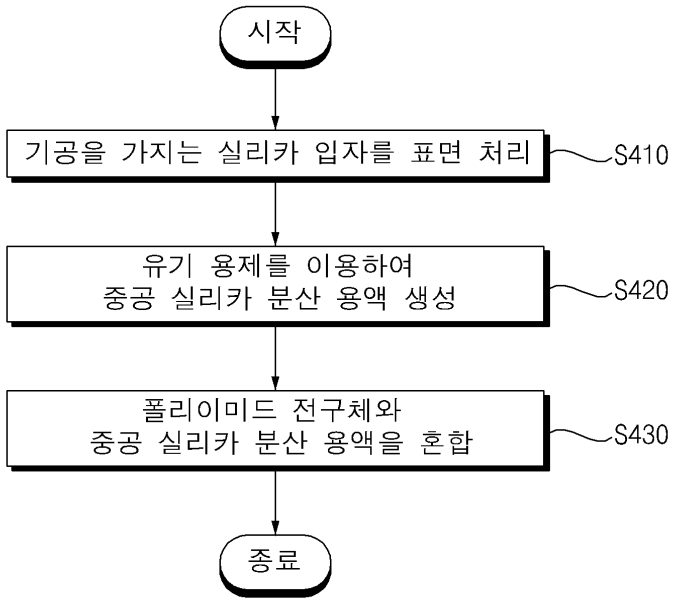
도면2



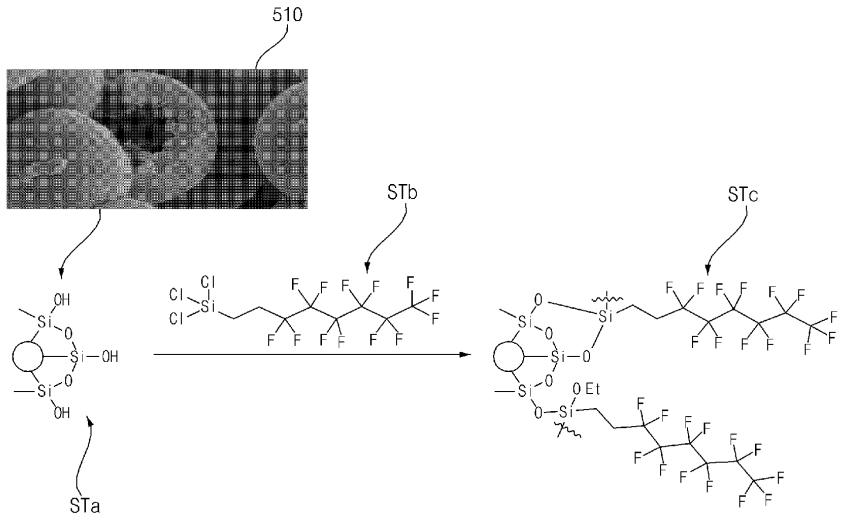
도면3


PCB
RIM
processor

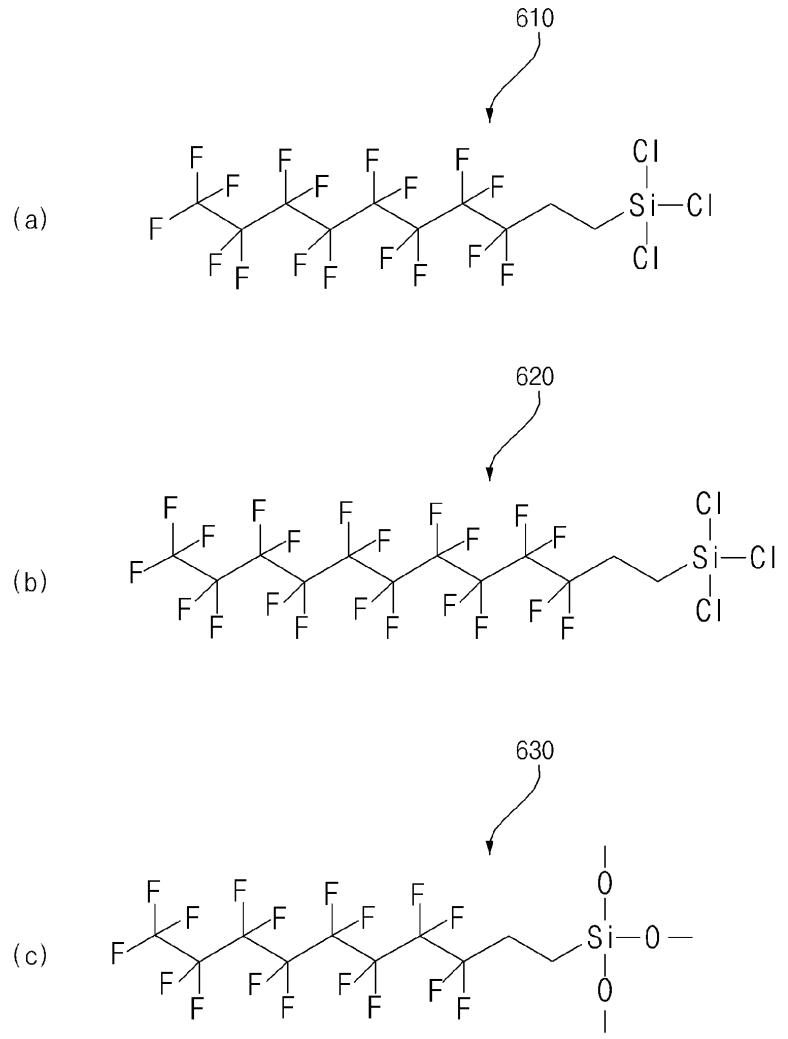
도면4


시작
기공을 가지는 실리카 입자를 표면 처리
S410
유기 용제를 이용하여
중공 실리카 분산 용액 생성
S420
폴리이미드 전구체와
중공 실리카 분산 용액을 혼합
S430
종료

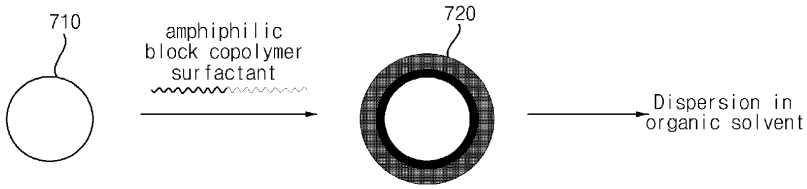
도면5



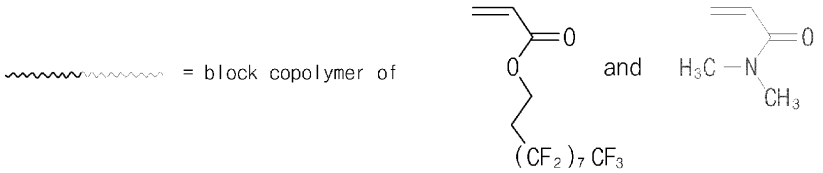
도면6


610
(a)
620
(b)
630
(c)

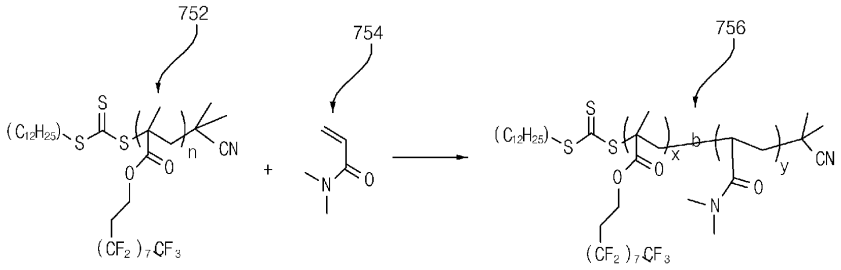
도면7a


710
amphiphilic
block copolymer
surfactant
720
Dispersion in
organic solvent

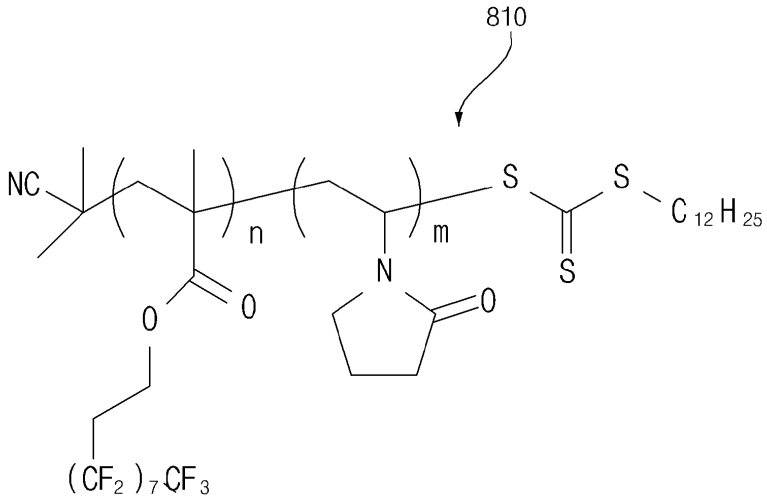
도면7b



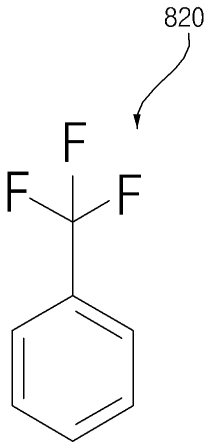
도면7c



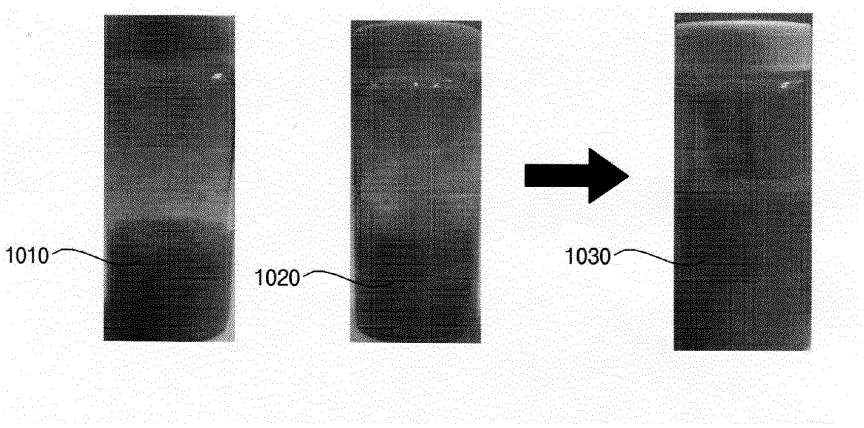
도면8a



도면8b



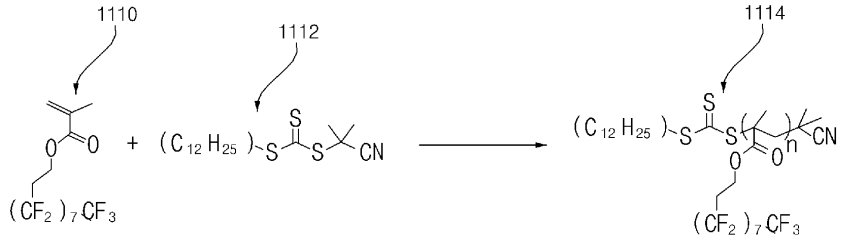
도면9



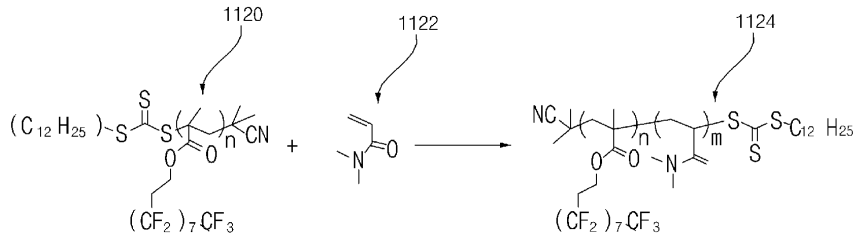
도면10

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
불소화 처리유무	0	0	0	X
입자함량 (중량%)	5	10	10	X
분산첨가제 유무 (0.5%)	0	0	X	X
유전율 (28GHz)	2.69	2.57	2.92	3.33
흡습율 (%)	0.56	0.53	0.75	0.6

도면11a



도면11b



도면12

